

XP-002441274

(C) WPI / Thomson

- AN - 1996-045352 [05]
AP - JP19940105657 19940519; [Previous Publ JP7309821 A 00000000]
PR - JP19940105657 19940519
TI - Prepn. of aliphatic polybasic carboxylic amides - used as microbicides, fungicides, polymer additives, etc.
IW - PREPARATION ALIPHATIC POLYBASIC CARBOXYLIC MICROBE FUNGICIDE POLYMER ADDITIVE
PA - (SHIV) NEW JAPAN CHEM CO LTD
PN - JP7309821 A 19951128 DW199605
 B2 19991206 DW200003
PD - 1995-11-28
IC - C07C231/02; C07C233/05; C07C233/06; C07C233/07; C07D295/18
DC - A60 B05 C03 D21 D22 E19
AB - Prepn. of aliphatic polybasic carboxylic amides of formula $A(CO-X)_n$ (I) comprises ester-amide exchange reaction of aliphatic polybasic carboxylic acid esters of formula $A(COOR)_3$ (II) with primary or secondary amines of formula $X-H$ (III) opt. in the presence of an acid catalyst. A = 3-10C aliphatic satd. carboxylic acid residue; X = -NR₁R₂ or satd. hetero ring contg. N; R₁, R₂ = H, alkyl, halogenated alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl or aralkyl; n = 3 or 4; R₃ = 1-4C alkyl.
- USE :
 (I) are useful as antioxidants , absorbents of ultraviolet rays, microbiocides, fungicides and polymer additives.
- ADVANTAGE :
 By this method (I) esp. aliphatic tribasic or tetrabasic carboxylic amides are given in high yields and in high purities under mild conditions without side reactions. This method is very useful industrially.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-309821

(43) 公開日 平成7年(1995)11月28日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 233/05		9547-4H		
231/02				
233/06		9547-4H		
233/07		9547-4H		
C 0 7 D 295/18	Z			
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号	特願平6-105657	(71) 出願人	000191250 新日本理化株式会社 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地
(22) 出願日	平成6年(1994)5月19日	(72) 発明者	北川 幸緒 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内
		(72) 発明者	三木 茂男 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内
		(72) 発明者	北川 宏 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新 日本理化株式会社内

(54) 【発明の名称】 脂肪族多価カルボン酸アミド類の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 新規有用な3価又は4価の脂肪族多価カルボン酸アミド類を温和な条件で、高純度且つ高収率で製造し得る工業的に優れた製造方法を提供する。

【構成】 3価又は4価の脂肪族多価カルボン酸エステル類と一級又は二級のアミン類とを無触媒下又は酸触媒下で加熱してエステル・アミド交換反応する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表される脂肪族多価カルボン酸アミド類を製造するに際し、一般式 (2) で表される脂肪族多価カルボン酸エステル類と一般式 (3) で表されるアミン類とを無触媒下又は酸触媒下で加熱してエステル・アミド交換反応せしめることを特徴とする脂肪族多価カルボン酸アミド類の製造方法。



〔式中、A は炭素数 3～10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族飽和カルボン酸残基を表す。X は基 $-NR^1R^2$ 又は N 含有飽和ヘテロ環を表す。R¹、R² は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。ここで、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基又はアラルキル基は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基又はハロゲンを置換基として有していてもよい。n は 3 又は 4 の整数である。〕



〔式中、A 及び n は一般式 (1) で記載したとおりである。R³ は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。〕



〔式中、X、R¹ 及び R² は夫々一般式 (1) で記載したとおりである。〕

【請求項 2】 加熱温度が、200～250℃である請求項 1 に記載の脂肪族多価カルボン酸アミド類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な脂肪族多価カルボン酸アミド類の製造方法に関する。かかる脂肪族多価カルボン酸アミド類は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、抗霉剤、核剤、高分子添加剤などとして有用な素材である。

【0002】

【従来の技術】 3 価又は 4 価の脂肪族多価カルボン酸のアミド類は、文献未記載の化合物であって、且つその工業的製造方法は知られていない。

【0003】 一方、モノカルボン酸アミドやジカルボン酸アミドの製造方法としては、下記の方法が知られている。

- (a) カルボン酸とアミン類とを加熱脱水する方法。
- (b) アルカリ触媒存在下、カルボン酸低級アルキルエステル類とアミン類とのエステル・アミド交換反応による方法。
- (c) 混合カルボン酸無水物とアミン類とを反応させる方法。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、新規有用な 3 価又は 4 価の脂肪族多価カルボン酸アミド類を温和な

条件で、高純度且つ高収率で製造しうる工業的に優れた製造方法を提供することを目的とする。

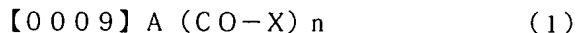
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、以下の事実を見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

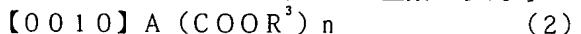
【0006】 (1) 3 価又は 4 価のカルボン酸を原料とし、上記 (a)～(c) の方法に基づいてカルボン酸アミドを製造した場合、何れの方法においても、副反応として脱炭酸、分子間縮合、分子内及び分子間イミド化反応などが起こり、特に分子内イミド化反応に起因してほとんど目的物を得ることができない。

【0007】 (2) 然るに、所定のカルボン酸低級アルキルエステル類とアミン類とを無触媒下又は酸触媒下で加熱してエステル・アミド交換反応することにより、上記副反応が抑制され、収率良く目的物を得ることができる。

【0008】 即ち、本発明に係る一般式 (1) で表される脂肪族多価カルボン酸アミド類の製造方法は、一般式 (2) で表される脂肪族多価カルボン酸エステル類（以下「本エステル類」という。）と一般式 (3) で表されるアミン類（以下「本アミン類」という。）とを無触媒下又は酸触媒下で加熱してエステル・アミド交換反応せしめることを特徴とする。



〔式中、A は炭素数 3～10 の直鎖状若しくは分岐鎖状の脂肪族飽和カルボン酸残基を表す。X は基 $-NR^1R^2$ 又は N 含有飽和ヘテロ環を表す。R¹、R² は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。ここで、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基又はアラルキル基は炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基又はハロゲンを置換基として有していてもよい。かかる置換基の数及び置換位置は特に限定されるものではない。n は 3 又は 4 の整数である。〕



〔式中、A 及び n は一般式 (1) で記載したとおりである。R³ は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。〕



〔式中、X、R¹ 及び R² は夫々一般式 (1) で記載したとおりである。〕

【0012】 本発明に係る方法により特に効率よく製造される脂肪族多価カルボン酸アミド類としては、一般式 (1) の基 $-NR^1R^2$ において、R¹ 又は R² が同一又は異なって、水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のハロゲン化アルキル基、炭素数 3～20 のアルケニル基、炭素数 5～20 のシクロアルキル基、炭素数 5～20 のシクロアルケニル基、炭素数 6～20 のアリール基又は炭素数 7～20 のアラルキル基である

化合物が例示される。

【0013】より具体的には、無置換アミド（このとき CO-X は CO-NH_2 に相当する。）の他、 N-メチルアミド 、 N-n-ヘキシルアミド 、 N-n-オクチルアミド 、 N-シクロペンチルアミド 、 N-シクロヘキシルアミド 、 N-4-メチルシクロヘキシルアミド 、 N-2-メチルシクロヘキシルアミド 、 N-フェニルアミド 、 N-4-メチルフェニルアミド 、 $\text{N-2, 6-ジメチルフェニルアミド}$ などの N-モノアルキル （アルケニル）又は アリール置換アミド 、 N, N-ジメチルアミド 、 N, N-ジエチルアミド 、 N, N-ジ-n-プロピルアミド 、 N, N-ジシクロヘキシルアミド 、 N, N-ジフェニルアミド などの N, N-ジアルキル 又は アリール置換アミド などの基を有する化合物が例示される。

【0014】本エステル類は、所定の多価カルボン酸又はその酸無水物を酸成分とし、炭素数1~4の脂肪族アルコールをアルコール成分として調製されるエステルである。

【0015】所定の多価カルボン酸としては、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸、1, 2, 3-ブタントリカルボン酸、2, 3, 5-ヘキサントリカルボン酸及び1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸が例示される。

【0016】所定の脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、 n-プロパノール 、 イソプロパノール 、 n-ブタノール 及び イソブタノール などが例示され、中でもメタノールが推奨される。

【0017】本エステル類の具体例としては、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリメチルエステル、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリエチルエステル、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラメチルエステル、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸エチルエステル、1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸トリメチルエステル、1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸トリエチルエステルなどが挙げられる。

【0018】一般式(3)で表される本アミン類としては、所定の構造の一級若しくは二級の脂肪族、脂環族又は芳香族アミンが挙げられる。

【0019】脂肪族一級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、 n-ヘキシルアミン 、 n-オクチルアミン 、 デシルアミン 、 ドデシルアミン 、 テトラデシルアミン 、 ヘキサデシルアミン などが例示され、中でも n-ヘキシルアミン 、 n-オクチルアミン などが推奨される。

【0020】脂環族一級アミンとしては、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、2-メチルシクロヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミンなどが例示され、なかでもシクロヘキシルアミン、2-メチルシクロヘキシルアミンなどが推奨される。

【0021】芳香族一級アミンとしては、アニリン、4

メチルアニリン、2, 4-ジメチルアニリン、2, 6-ジメチルアニリン、2, 6-ジメチルアニリン、 p-メトキシアニリン 、 p-クロロアニリン などが例示され、中でも、アニリン、2, 6-ジメチルアニリンなどが推奨される。

【0022】脂肪族二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 ジ-n-プロピルアミン 、 ジ-n-ブチルアミン 、 ジ-n-ヘキシルアミン などが例示され、中でも ジ-n-ブチルアミン 、 ジ-n-ヘキシルアミン などが推奨される。

【0023】脂環族二級アミンとしては、ジシクロペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジシクロヘプチルアミンなどが例示され、中でもジシクロヘキシルアミンが推奨される。

【0024】芳香族二級アミンとしては、ジフェニルアミン、ジ(4-メチル)フェニルアミン、ジ(2, 4-ジメチル)フェニルアミンなどが例示され、中でもジフェニルアミン、ジ(4-メチル)フェニルアミンなどが推奨される。

【0025】ヘテロ環式二級アミンとしては、ピロリジン、ピペリジン、モルフォリンなどが例示され、中でもピロリジン、ピペリジンなどが推奨される。

【0026】本アミン類は、本エステル類に対し、通常、4~50倍モル、好ましくは4~15倍モル程度用いられる。

【0027】本反応は、無溶媒系でも行うことができるが、目的物の単離、精製が容易となることから、通常、有機溶媒中で行われる。

【0028】当該有機溶媒としては、シクロヘキサン、ヘプタンなどの飽和炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどのベンゼン系炭化水素類、ジオキサン、ジグライム、アニソールなどのエーテル類の他、 N-メチル-2-ピロリドン 、 N, N-ジメチルアセトアミド 、ジメチルスルホキシドなどの極性溶媒が用いられ、特にベンゼン系炭化水素類が推奨される。

【0029】その溶媒量は、特に限定されるものではないが、通常、本エステルに対して0.1~10倍重量、好ましくは0.5~5倍重量程度用いられる。

【0030】又、上記反応溶媒の代わりに過剰量の本アミン類自体を溶媒として用いることもできる。このときの本アミン類の使用量は、本エステルに対し、通常、10倍~50倍モル、好ましくは5~10倍モル程度である。

【0031】反応温度は、通常、100~300℃程度、好ましくは200~250℃程度である。100℃未満では所定の反応がほとんど進行せず、一方、300℃を越える温度では優先的に分子内イミド化反応が起きる結果、何れの場合も目的物の収率が極めて低くなる傾向が認められる。

【0032】反応は、2~30時間程度、好ましくは1

0~20時間程度攪拌することにより完結する。

【0033】反応は、窒素、アルゴンなど、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0034】又、当該反応において、酸化スズ、テトラ-*n*-ブトキシチタネート、テトラ-*iso*-プロポキシチタネートなどの酸触媒を用いることもできるものの、無触媒系の方が生成物の着色などを惹起しないため有利である。

【0035】当該酸触媒の使用量は、本エステルに対して0.01~10重量%、好ましくは0.1~1重量%程度である。

【0036】反応系内において析出した脂肪族多価カルボン酸アミド類を濾過後、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール系溶媒又は当該アルコール/水混合溶媒で洗浄することにより、容易に高純度の目的物を得ることができる。

【0037】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳しく説明する。尚、各例における反応生成物が目的とするアミド類であることは、D1-MS、FT-IRによって確認した。

【0038】実施例1

温度センサー、攪拌装置を備えた500mlオートクレーブに1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリメチルエステル21.8g (0.1mol) 及びシクロヘキシルアミン60.0g (0.61mol) を仕込み、220℃で6時間攪拌した。室温まで冷却後、濾過し、得られた白色柱状固体をイソプロパノール/水混合溶媒 (3/1 = v/v) 300mlで室温下、攪拌洗浄を行なった。濾過後、120℃で減圧乾燥を行ない、目的とする1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド (白色柱状固体) 38.8g (収率92.6%) を得た。

【0039】実施例2

本アミン類として、2-メチルシクロヘキシルアミン70.0g (0.62mol) を適用した他は実施例1と同様の操作を行ない、目的とする1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (2-メチルシクロヘキシルアミド) (白色柱状固体) 41.8g (収率90.7%) を得た。

【0040】実施例3

シクロヘキシルアミンの量を60.0gから24.4g (0.25mol) とし、反応溶媒としてトルエン40mlを用いた他は実施例1と同様の操作を行ない、目的とする1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド38.4g (収率92.3%) を得た。

【0041】実施例4

本アミン類として、*n*-ヘキシルアミン60.0g (0.59mol) を適用した他は実施例1と同様の操作を行ない、目的とする1, 2, 3-プロパントリカルボ

ン酸トリ (*n*-ヘキシル) アミド (白色固体) 40.7g (収率97.1%) を得た。

【0042】実施例5

本アミン類として、アニリン60.0g (0.65mol) を適用した他は実施例1と同様の操作を行い、目的とする1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリアニリド (白色固体) 34.3g (収率85.6%) を得た。

【0043】実施例6

本アミン類として、ジ-*n*-ブチルアミン80.0g (0.65mol) を適用した他は実施例1と同様の操作を行い、目的とする1, 2, 3-プロパントリカルボン酸テトラ (ジ-*n*-ブチル) アミド (白色固体) 4.5g (収率80.0%) を得た。

【0044】実施例7

本アミン類として、ピロリジン60.0g (0.85mol) を適用した他は実施例1と同様の操作を行い、目的とする1, 2, 3-プロパントリカルボン酸テトラピロリジルアミド (白色固体) 32.0g (収率85.6%) を得た。

【0045】実施例8

本アミン類として、ジフェニルアミン100g (0.59mol) を適用した他は実施例1と同様の操作を行い、目的とする1, 2, 3-プロパントリカルボン酸テトラ (ジフェニルアミド) (白色固体) 46.0g (収率60%) を得た。

【0046】実施例9

本エステルとして、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラメチルエステル20.0g (0.069mol) を適用した他は実施例1と同様の操作を行ない、目的とする1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド (白色固体) 35.5g (収率92.3%) を得た。

【0047】実施例10

1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラメチルエステル20g (0.069mol)、2-メチルシクロヘキシルアミン70g (0.62mol) とした他は実施例1と同様に行い、目的とする1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラ (2-メチルシクロヘキシルアミド) (白色固体) 36.2g (収率87.5%) を得た。

【0048】実施例11

反応温度を260℃とした他は実施例1と同様に行い、目的とする1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド3.60gを得た (収率8.5%)。又、反応母液から副反応生成物としてアミドイミド20.0gを得た。

【0049】実施例12

反応温度を120℃とした他は実施例1と同様に行い、目的とする1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド3.60gを得た (収率8.6

%)。

【0050】実施例 13

反応温度を 260℃とした他は実施例 9 と同様に行い、目的とする 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド 2.2 g (収率 5.6%) を得た。

【0051】

【発明の効果】本発明方法を適用することにより、工業的に有用な条件下で目的とする脂肪族多価カルボン酸アミド類を簡便、且つ効率的に収率よく高純度で製造することができる。